

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-071362

(43)Date of publication of application : 04.03.2004

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number : 2002-229266

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 06.08.2002

(72)Inventor : INOUE YUICHI
HASEGAWA TAKUYA

(54) MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an MEA(membrane electrode assembly) having high strength obtained by forming an electrocatalyst layer on a surface of an ion exchange membrane, which is mechanically strengthened by orientation, with retaining orientation on the surface.

SOLUTION: The membrane electrode assembly has an electrocatalyst layer at least at one electrode. The thickness of the fluorine-based ion exchange membrane is 1-500 μ m, and the film surface orientation (ΔP) is 0.0005 or more.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-71362

(P2004-71362A)

(43) 公開日 平成16年3月4日(2004.3.4)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 8/02

H01M 8/10

F1

H01M 8/02

H01M 8/10

P

テーマコード (参考)

5H026

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2002-229266 (P2002-229266)
(22) 出願日 平成14年8月6日 (2002.8.6)

(71) 出願人 000000033
旭化成株式会社
大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(74) 代理人 100108693
弁理士 鳴井 義夫
(74) 代理人 100068238
弁理士 清水 猛
(74) 代理人 100095902
弁理士 伊藤 穰
(74) 代理人 100103436
弁理士 武井 英夫
(72) 発明者 井上 祐一
神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜電極接合体

(57) 【要約】

【課題】 延伸配向させて機械強度を向上させたイオン交換膜表面に配向度を維持した状態で電極触媒層を形成して得られる高強度なMEAの提供。

【解決手段】 配向されたフッ素系イオン交換膜の少なくとも一方に電極触媒層を有する膜電極接合体において、当該フッ素系イオン交換膜の膜厚が1～500 μ m、フィルム面配向度(ΔP)が0.0005以上であることを特徴とする膜電極接合体。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

配向されたフッ素系イオン交換膜の少なくとも一方に電極触媒層を有する膜電極接合体において、当該フッ素系イオン交換膜の膜厚が $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、フィルム面配向度 (ΔP) が 0.0005 以上であることを特徴とする膜電極接合体。

【請求項 2】

膜厚 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、フィルム面配向度 (ΔP) が 0.0005 以上の配向されたフッ素系イオン交換膜表面の少なくとも一方に電極触媒層を形成することを特徴とする膜電極接合体の製造方法において、当該フッ素系イオン交換膜に電極触媒層を形成する際の温度が 120°C 以下であることを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

10

【請求項 3】

請求項 1 に記載の膜電極接合体を備えることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、膜電極接合体に関するものであり、特に固体高分子型燃料電池に用いられる膜電極接合体として性能が優れた膜電極接合体に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

燃料電池は、水素やメタノール等の燃料を電気化学的に酸化することによって電気エネルギーを取り出す一種の発電装置であり、近年クリーンなエネルギー供給源として注目されている。燃料電池は用いる電解質の種類によって、リン酸型、熔融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子電解質型等に分類されるが、このうち固体高分子電解質型燃料電池は標準的な作動温度が 100°C 以下と低く、かつエネルギー密度が高いことから電気自動車などの電源として幅広い応用が期待されている。

20

【0003】

固体高分子電解質型燃料電池の基本構成はイオン交換膜とその両面に接合された一対のガス拡散電極から成っており、一方の電極に水素、他方に酸素を供給し、両電極間を外部負荷回路に接続することによって発電を起こすものである。より具体的には、水素側電極でプロトンと電子が生成され、プロトンはイオン交換膜の内部を移動して酸素側電極に達した後、酸素と反応して水を生成する。一方、水素側電極から導線を伝って流れ出した電子は外部負荷回路において電気エネルギーが取り出された後、さらに導線を伝って酸素側電極に達し、前記水生成反応の進行に寄与する。イオン交換膜の要求特性としては、第一に高いイオン伝導性が挙げられるが、プロトンがイオン交換膜の内部を移動する際は水分子が水和することによって安定化すると考えられるため、イオン伝導性と共に高い含水性と水分散性も重要な要求特性となっている。また、イオン交換膜は水素と酸素の直接反応を防止するバリアとしての機能を担うため、ガスに対する低透過性が要求される。その他の要求特性としては、燃料電池運転中の強い酸化雰囲気耐えるための化学的安定性や、更なる薄膜化に耐え得る機械強度を上げることができる。

30

【0004】

固体高分子電解質型燃料電池に使用されるイオン交換膜の材質としては、高い化学的安定性を有することからフッ素系イオン交換樹脂が広く用いられており、中でも主鎖がパーフルオロカーボンで側鎖末端にスルホン酸基を有するデュポン社製の「ナフィオン（登録商標）」が広く用いられている。こうしたフッ素系イオン交換樹脂は固体高分子電解質材料として概ねバランスのとれた特性を有するが、当該電池の実用化が進むにつれて更なる物性の改善が要求されるようになってきた。

40

【0005】

例えば高電流密度化や膜内水分均一化を高いレベルで達成すべく、イオン交換膜の薄膜化は今後一層重要性を増すと考えられるが、このためにはイオン交換膜の機械強度を向上させる必要がある。同様に、長期耐久性改良の観点からも高強度化への要求が高まりつつあ

50

る。延伸技術は膜やフィルムの機械強度を向上させるための有効な手段の一つであり、延伸によって高強度のイオン交換膜を得る方法は特開昭60-149631号公報に開示されているなど既に知られているが、膜電極接合体(MEA)作成時の熱プレス相当温度に暴露すると配向が緩和して、大きな熱収縮が発生してしまい、高強度、すなわち配向度を維持したままのMEAを得ることができなかった(本明細書比較例1参照)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明では延伸配向させて機械強度を向上させたイオン交換膜表面に配向度を維持した状態で電極触媒層を形成して高強度なMEAを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、延伸配向を行ったフッ素系イオン交換膜に120℃以下で電極触媒層を形成することで、熱収縮、配向緩和の問題を気にすることなく0.0005以上の配向度を有する高強度膜電極接合体を完成させるに至った。

すなわち本発明は、

(1) 配向されたフッ素系イオン交換膜の少なくとも一方に電極触媒層を有する膜電極接合体において、当該フッ素系イオン交換膜の膜厚が1~500 μ m、フィルム面配向度(ΔP)が0.0005以上であることを特徴とする膜電極接合体、

(2) 膜厚1~500 μ m、フィルム面配向度(ΔP)が0.0005以上の配向されたフッ素系イオン交換膜表面の少なくとも一方に電極触媒層を形成することを特徴とする膜電極接合体の製造方法において、当該フッ素系イオン交換膜に電極触媒層を形成する際の温度が120℃以下であることを特徴とする膜電極接合体の製造方法、

(3) (1)に記載の膜電極接合体を備えることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池に関する。

【0008】

以下に本発明を詳細に説明する。

(膜電極接合体内のフッ素系イオン交換膜の面配向度)

本発明の膜電極接合体内のフッ素系イオン交換膜の面配向度は機械強度と密接に関係している。本発明のフッ素系イオン交換膜の面配向度は、0.0005以上が好ましく、より好ましくは0.0010以上、さらに好ましくは0.0015以上、さらにより好ましくは0.0020以上である。面配向度が0.0005未満では機械強度が不十分であり、イオン交換膜として十分な性能を持たない可能性があるため好ましくない。本発明において面配向度の上限は特に設けないが、0.005より大きい場合は、熱収縮が起こりやすくなり、例えばMEA作成時などに不都合が発生しやすい。具体的に面配向度の好ましい範囲は0.0005~0.005、より好ましくは0.001~0.005、よりさらに好ましくは0.0015~0.005である。

次に、本発明の膜電極接合体で使用するフッ素系イオン交換膜について説明する。

延伸配向したフィルムは高い機械強度を発現するが、多くの場合、熱収縮が大きいために高温加工を伴うような用途、特に燃料電池用途への適用に対して制限があった。

(膜厚)

本発明で使用するフッ素系イオン交換膜の膜厚は、1 μ m以上が好ましく、より好ましくは5 μ m以上、さらに好ましくは10 μ m以上である。膜厚が1 μ mより小さい場合は水素や酸素の拡散により前記したような直接反応の不都合が発生しやすいとともに、燃料電池製造時の取り扱いや燃料電池運転中の差圧・歪み等によって膜の損傷等の不都合が発生しやすい。また、500 μ mより大きい膜厚を有する膜は一般にイオン透過性が低いため、イオン交換膜として十分な性能を持たない可能性がある。膜厚の好ましい上限は500 μ m以下が好ましく、より好ましくは100 μ m以下、さらに好ましくは50 μ m以下である。具体的に好ましい範囲としては、1~500 μ m、より好ましくは5~100 μ m、さらに好ましくは10~50 μ mである。

【0009】

(フッ素系イオン交換膜の面配向度)

本発明のフッ素系イオン交換膜の特徴として挙げられるのが面配向度であり、いくら配向を行ってもこの値が一定値以上を示さなければ、単なる薄膜化に過ぎず、機械強度、イオン伝導性の向上は望めない。一方で、一定値以上に延伸しても、面配向度は上昇せず、熱収縮率が上昇するのみで、実用性に欠ける。

また、イオン交換膜は燃料電池内で生成される水、あるいは供給される水による加湿の程度によって膨潤または収縮する。この膨潤収縮の寸法変化により機械的なダメージを受け強度が低下し、その結果、燃料電池運転が不安定になる。面配向度0.0005以上を示すイオン交換膜を用いた場合、寸法安定性に優れることから上記のような問題が解消され、良好な燃料電池運転が達成できるのではないかと考えられる。 10

【0010】

フッ素系イオン交換膜の面配向度は機械強度および耐熱寸法安定性と密接に関係している。本発明のフッ素系イオン交換膜の面配向度は、0.0005以上が好ましく、より好ましくは0.0010以上、さらに好ましくは0.0015以上、さらにより好ましくは0.0020以上である。面配向度が0.0005未満では機械強度が不十分であり、イオン交換膜として十分な性能を持たない可能性があるため好ましくない。本発明において面配向度の上限は特に設けないが、0.005より大きい場合は、熱収縮が起こりやすくなり、例えばMEA作成時などに不都合が発生しやすい。具体的に面配向度の好ましい範囲は0.0005～0.005、より好ましくは0.001～0.005、よりさらに好ましくは0.0015～0.005である。 20

【0011】

(当量重量)

本発明で使用するフッ素系イオン交換膜の当量重量(EW)は特に限定されないが、当量重量が低すぎると強度の低下が起きるため好ましくない。400以上が好ましく、より好ましくは600以上、さらに好ましくは700以上である。一方、当量重量が大きくなると未配向膜でも機械強度が向上するが、同時にイオン交換基の密度が低くなるためにイオン伝導性が低下する。EWの好ましい上限は、1400以下であり、より好ましくは1200以下、さらに好ましくは1000以下である。具体的にEWの好ましい範囲は、400～1400が好ましく、より好ましくは600～1200であり、更に好ましくは700～1000である。 30

【0012】

(換算突刺強度)

本発明のフッ素系イオン交換膜の換算突刺強度(乾燥状態での突刺強度を25μmあたりに換算)は特に限定されないが、300g以上が好ましく、より好ましくは350g以上、さらに好ましくは400g以上である。換算突刺強度が300gより小さい場合は薄膜化のために必要な機械強度が不十分であり、膜を厚くする必要があるため好ましくない。本発明においては換算突刺強度の上限は特に設けないが、3000g以上の強度を有する膜は一般的に含水率が低いことが予想されるため、イオン交換膜として十分な性能を持たない可能性がある。 40

次に、本発明の膜電極接合体に用いられるフッ素系イオン交換膜の製造方法について説明する。

【0013】

(原料ポリマー)

本発明で使用するフッ素系イオン交換樹脂前駆体は、一般式 $\text{CF}_2-\text{CF}(\text{X})-\text{O}(\text{CF}_2-\text{CFX})_n-\text{O}(\text{CF}_2-\text{CFZ})_m-\text{W}$ で表されるフッ化ビニル化合物と、一般式 $\text{CF}_2=\text{CFZ}$ で表されるフッ化オレフィンとの、少なくとも二元共重合体からなる。ここでXはF原子又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基、nは0～3の整数、mは1～3の整数、ZはH、Cl、F又は炭素数1～3のパーフルオロアルキル基である。また、Wは加水分解により CO_2H 又は SO_3H に転換し得る官能基であり、このような 50

官能基としては SO_2 、 F 、 SO_2 、 Cl 、 SO_2 、 Br 、 COF 、 COCl 、 COBr 、 CO_2 、 CH_3 、 CO_2 、 C_2H_5 が通常好ましく使用される。このようなフッ素系イオン交換樹脂前駆体は従来公知の手段により合成可能なものである。例えば、上記フッ化ビニル化合物をフロン等の溶媒に溶かした後、フッ化オレフィンのガスと反応させ重合する方法（溶液重合）や、フッ化ビニル化合物を界面活性剤とともに水中に仕込んで乳化させた後、フッ化オレフィンのガスと反応させ重合する方法（乳化重合）、更には懸濁重合などが知られているが、いずれも好適な方法として用いることができる。

【0014】

（成膜工程）

フッ素系イオン交換樹脂前駆体を膜状に成形する方法としては、溶融成形法（Tダイ法、インフレーション法、カレンダー法など）やキャスト法など、成形法として一般的に知られている方法であればいずれも好適に用いることができる。

キャスト法としては、フッ素系イオン交換樹脂を適当な溶媒に分散させたもの、又は重合反応液そのものをシート状に成形した後、分散媒を除去する方法を挙げることができる。

Tダイ法による溶融成形を行う際の樹脂温度の下限は、 100°C 以上が好ましく、さらに好ましくは 200°C 以上である。上限温度については、樹脂の耐熱性を考慮して、 300°C 以下が好ましく、さらに好ましくは 280°C 以下である。具体的には、 $100\sim 300^\circ\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは $200\sim 280^\circ\text{C}$ である。その下限は、 100°C 以上が好ましく、さらに好ましくは 160°C 以上である。上限温度については、樹脂の耐熱性を考慮して、 300°C 以下が好ましく、さらに好ましくは 240°C 以下である。具体的には、 $100\sim 300^\circ\text{C}$ が好ましく、さらに好ましくは $160\sim 240^\circ\text{C}$ である。これらの方法で溶融成形されたシートは、冷却ロール等を用いることによって溶融温度以下の温度にまで冷却される。前駆体膜の膜厚は、配向工程における膜厚減少を見越した上で最適の膜厚に調整することが好ましい。たとえば配向工程で 4×4 倍延伸を行うとき、配向膜の膜厚を $25\mu\text{m}$ とするためには前駆体膜の膜厚を $400\mu\text{m}$ 付近で調整する必要がある。

【0015】

（加水分解工程）

加水分解の方法としては、例えば日本特許第2753731号公報に記載のように水酸化アルカリ溶液を用いて配向膜のイオン交換基前駆体を金属塩型のイオン交換基に変換し、次にスルホン酸又は塩酸のような酸を用いて酸型（ SO_3H 又は COOH ）のイオン交換基に変換する従来公知の方法を使用することができる。このような変換は当業者には周知であり、本発明の実施例に記載している。

【0016】

（配向工程）

延伸の方法としては、フィルムの延伸方法として一般的に知られている方法であればいずれも好適に用いることができるが、このうちテンターによる横1軸延伸、テンター及び縦延伸ロールによる逐次2軸延伸、同時2軸テンターによる同時2軸延伸、インフレーション製膜装置によるブロー延伸がより好ましく、同時2軸延伸又はブロー延伸が更に好ましい。好適な延伸倍率は面積倍率で下限については1.1倍以上、好ましくは2倍以上、さらに好ましくは4倍以上、上限については100倍以下、好ましくは20倍以下、さらに好ましくは16倍以下である。このうち、横方向（機械方向に対して直角な方向）の延伸倍率が下限については1.1倍以上、好ましくは1.5倍以上、さらに好ましくは2倍以上、上限については100倍以下、好ましくは10倍以下、さらに好ましくは4倍以下である。具体的には1.1～100倍、好ましくは2～20倍、更に好ましくは4～16倍、横方向の延伸倍率については1.1～100倍、好ましくは1.5～10倍、更に好ましくは2～4倍である。好適な延伸温度は前駆体膜の溶融温度以下であり、下限については（ α 分散温度－ 100°C ）以上、好ましくは（ α 分散温度－ 80°C ）以上、さらに好ましくは（ α 分散温度－ 50°C ）以上、上限については（ α 分散温度＋ 100°C ）以下、好ましくは（ α 分散温度＋ 80°C ）以下、さらに好ましくは（ α 分散温度＋ 50°C ）以下である。具体的には（ α 分散温度－ 100°C ）～（ α 分散温度＋ 100°C ）、好ましくは（

α 分散温度 -80°C) \sim (α 分散温度 $+80^{\circ}\text{C}$)、さらに好ましくは(α 分散温度 -50°C) \sim (α 分散温度 $+50^{\circ}\text{C}$)である。ここでいう α 分散温度とはポリマー主鎖が熱運動を開始すると考えられる温度であり、延伸のようにポリマーに対して大きな歪みを与えながら加工する際の指標として広く用いられている。

なお、本発明における延伸とは延伸応力の発生を伴う伸長を意味しており、延伸応力の発生を伴わない伸長は拡張と呼称される。たとえば加水分解工程の前に配向工程を実施しない場合は加水分解に伴う吸水によって膜が水平方向に大きく膨潤するが、この変化に追従して膜を伸長する場合は拡張と考えることができる。

【0017】

(熱処理工程)

より熱収縮を低減させたい場合は、必要に応じて熱処理を行うことによってフッ素系イオン交換膜の熱収縮を低減させることができる。熱処理の方法は、フィルムの熱処理方法として一般的に知られている方法であればいずれも好適に用いることができるが、フッ素系イオン交換膜を拘束した状態で熱処理することが好ましい。熱処理温度としては α 分散温度以上であることが好ましく、MEA製造時のプレス温度のように高温加工を伴うような用途において暴露される最高温度が明確である場合は、それよりも高温であることがより好ましい。フッ素系イオン交換樹脂を 300°C 以上に加熱すると変質することがあるため、熱処理温度としては 300°C 以下にすることが好ましい。より具体的には、熱処理温度の上限は、プレス温度等の膜使用温度を基準として、その温度よりも 50°C 高い温度以下の温度が好ましく、より好ましくは 30°C 高い温度以下の温度、更に好ましくは 20°C 高い温度以下の温度、更により好ましくは 10°C 高い温度以下の温度である。また、熱処理温度の下限は、プレス温度等の膜使用温度を基準として、その温度よりも 50°C 低い温度以上の温度が好ましく、より好ましくは 30°C 低い温度以上の温度、更に好ましくは 20°C 低い温度以上の温度、更により好ましくは 10°C 低い温度以上の温度である。熱処理時間は熱処理温度に依存するが、概ね1秒 \sim 1時間の範囲で好適に熱処理を実施することができる。熱処理時間が長く、熱処理温度が高いほど熱収縮率を低減させることが可能であるが、機械強度の低下やイオン伝導度の低下といった不都合が生じやすい。

【0018】

(洗浄工程)

熱処理工程によってイオン伝導性が大きく低下する場合は、必要に応じてフッ素系イオン交換膜を洗浄することによってこれを回復させることができる。洗浄は、例えばフッ素系イオン交換膜を拘束下又は非拘束下で酸性水溶液に浸漬又は噴霧することによって行うことができる。使用する酸性水溶液の濃度はイオン伝導性の低下状況や洗浄温度、洗浄時間にも依存するが、例えば0.001 \sim 5規定の酸性水溶液が好適に用いることができる。洗浄温度は多くの場合は室温であれば、十分な洗浄効果を得ることができ、洗浄時間を短縮したい場合は酸性水溶液を加熱してもかまわない。洗浄処理が終了したら余分の酸性水溶液を除くためによく水洗した後、乾燥する。洗浄の効果は、例えば交換容量やイオン伝導度の回復として数値的に確認することが可能である。

【0019】

(膨潤工程)

より高いイオン伝導性を発現させたい場合は、必要に応じて加水分解工程の後に膨潤処理を行うことによってフッ素系イオン交換膜の含水率を向上させることができる。例えば特開平6-342665号公報のようにフッ素系イオン交換膜を水又は水と水に可溶な有機溶剤の混合物中で加温することによって膨潤処理を行い、その後、酸型に戻すことによって高含水率のフッ素系イオン交換膜とすることができる。

【0020】

(膜電極接合体の製造方法)

次に、膜電極接合体(MEA)の製造方法について説明する。MEAはフッ素系イオン交換膜に電極を接合することにより作成される。電極触媒層には、通常、電極物質となる白金族金属とこれを担持したカーボンブラック、活性炭などの導電剤、イオン交換樹脂、撥

10

20

30

40

50

水材などを分散させた液体またはペースト（以下、電極触媒という）を使用する（必要に応じて増粘材などを含む）。電極に使用される触媒としては、水素の酸化反応及び酸素による還元反応を促進する金属であれば特に限定されず、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガ、バナジウム又はそれらの合金が挙げられる。この中では主として白金が用いられる。導電剤としては電子導電性物質であればいずれでもよく、例えば各種金属や炭素材料を挙げることができる。炭素材料としては、例えばファーンエスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等が挙げられ、これらを単独又は混合して使用される。撥水剤としては撥水性を有するような含フッ素樹脂が好ましく、耐熱性、耐酸化性に優れたものがより好ましい。例えばポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体を挙げることができる。

【0021】

電極触媒とイオン交換膜からMEAを作成する方法として、イオン交換膜上に電極触媒を直接塗布する方法、PTFEシートなどの基材に電極触媒層を作成してこれをイオン交換膜に転写する方法、ガス拡散層となるカーボンペーパーなどに電極触媒層を作成してイオン交換膜と接合もしくは接触する方法等も採用できるが、高強度MEAを達成すべくイオン交換膜上に電極触媒を直接塗布する、あるいは噴霧して形成する方法が好ましい。なお、電極触媒を塗布あるいは噴霧する方法としては、ダイコータやスクリーン印刷、スプレー印刷などの方法が採用できる。電極触媒を塗布あるいは噴霧する温度としては、イオン交換膜の熱による配向緩和を考慮すると120℃以下とすることが好ましく、より好ましくは100℃以下、さらに好ましくは80℃以下、さらにより好ましくは60℃以下である。また、電極触媒中の溶媒を取り除くために塗布あるいは噴霧した後、乾燥させる必要がある。この温度についてもイオン交換膜の熱による配向緩和、またイオン交換膜および電極触媒に含まれるイオン交換樹脂の耐熱性を考慮すると常温～120℃の範囲の温度とすることが好ましく、より好ましくは100℃以下、さらに好ましくは80℃以下、さらにより好ましくは60℃以下である。

【0022】

（燃料電池の製造方法）

次に、固体高分子電解質型燃料電池の製造方法について説明する。固体高分子電解質型燃料電池は、MEA、集電体、燃料電池フレーム、ガス供給装置等から構成される。このうち集電体（バイポーラプレート）は、表面などにガス流路を有するグラファイト製又は金属製のフランジのことを言い、電子を外部負荷回路に伝達する他に、水素や酸素をMEA表面に供給する流路としての機能を持っている。こうした集電体の間にMEAを挿入して複数積み重ねることにより、燃料電池を作成することができる。燃料電池の作動は、一方の電極に水素を、他方の電極に酸素又は空気を供給することによって行われる。燃料電池の作動温度は高温であるほど触媒活性が上がるために好ましいが、通常は水分管理が容易な50℃～100℃で作動させることが多い。一方、本発明のような補強されたイオン交換膜については高温高湿強度の改善によって100℃～150℃で作動できる場合がある。酸素や水素の供給圧力については高いほど燃料電池出力が高まるため好ましいが、膜の破損等によって両者が接触する確率も増加するため適当な圧力範囲に調整することが好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明は実施例に制限されるものではない。実施例において行われる評価方法は次の通りである。

（1）膜厚

酸型にしたイオン交換膜を23℃・65%の恒温槽で1時間以上放置した後、膜厚計（東洋精機製作所：B-1）を用いて測定する。

（2）膜電極接合体内のフッ素系イオン交換膜のフィルム面配向度

10

20

30

40

50

イオン交換膜表面についた電極触媒層を全て、アセトンを含ませた布でふき取る。そのイオン交換膜を $23^{\circ}\text{C} \cdot 65\%$ の恒温槽で 12 時間以上放置した後、王子計測機器社製の自動複屈折計 K O B R A - 2 1 A D H を用い、それぞれ 3 方向の屈折率を測定する。

【化 1】

n_{α} : フィルムの主配向方向の屈折率

n_{β} : フィルムの主配向方向と直角な方向の屈折率

n_{γ} : フィルムの厚み方向の屈折率

これらより、下記式を用いて面配向度 ΔP_{MEA} を求める。

10

$$\Delta P_{\text{MEA}} = (n_{\alpha} + n_{\beta}) / 2 - n_{\gamma}$$

(3) フッ素系イオン交換膜のフィルム面配向度
酸型にしたイオン交換膜を $23^{\circ}\text{C} \cdot 65\%$ の恒温槽で 12 時間以上放置した後、王子計測機器社製の自動複屈折計 K O B R A - 2 1 A D H を用い、それぞれ 3 方向の屈折率を測定する。

【化 2】

n_{α} : フィルムの主配向方向の屈折率

20

n_{β} : フィルムの主配向方向と直角な方向の屈折率

n_{γ} : フィルムの厚み方向の屈折率

これらより、下記式を用いて面配向度 ΔP を求める。

$$\Delta P = (n_{\alpha} + n_{\beta}) / 2 - n_{\gamma}$$

【0024】

30

(4) 当量重量

酸型のイオン交換膜およそ $2 \sim 10 \text{ cm}^2$ を 30 ml の 25°C 飽和 NaCl 水溶液に浸漬し、攪拌しながら 30 分間放置した後、フェノールフタレインを指示薬として 0.01 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定する。中和後得られた Na 型イオン交換膜を純水ですすいだ後、真空乾燥して秤量する。中和に要した水酸化ナトリウムの当量を M (mmol)、 Na 型イオン交換膜の重量を W (mg) とし、下記式より当量重量 EW (g/eq) を求める。 $EW = (W/M) - 22$

(5) メルトインデックス

J I S K - 7 2 1 0 に基づき、温度 270°C 、荷重 2.16 kg で測定したフッ素系イオン交換樹脂前駆体のメルトインデックスを MI ($\text{g}/10 \text{ 分}$) とした。

40

【0025】

(6) 実延伸倍率

延伸前前駆体膜の膜厚 T_b と換算突刺強度測定時の膜厚 T_a から、下記式を用いて実延伸倍率を求める。

$$\text{実延伸倍率} = (T_b / T_a)^{0.5}$$

(7) 換算突刺強度

酸型にしたイオン交換膜を $23^{\circ}\text{C} \cdot 65\%$ の恒温槽で 12 時間以上放置した後、ハンディー圧縮試験器 (カトーテック社製: K E S - G 5) を用いて針先端の曲率半径 0.5 mm 、突き刺し速度 $2 \text{ mm}/\text{sec}$ の条件で突き刺し試験を行い、最大突き刺し荷重を突き刺し強度 (g) とした。また、突き刺し強度に $25 (\mu\text{m}) / \text{膜厚} (\mu\text{m})$ を乗じることに

50

よって膜換算突き刺し強度 ($\text{g}/25\mu\text{m}$) とした。

MEAについて同様の試験を行い、MEA突き刺し強度を測定した。突き刺し強度に $25(\mu\text{m})/\text{MEA膜厚}(\mu\text{m})$ を乗じることによってMEA換算突き刺し強度 ($\text{g}/25\mu\text{m}$) とした。

【0026】

【実施例1】 (延伸塗布MEA)

上記 (原料ポリマー) で述べた一般式のフッ化ビニル化合物とフッ化オレフィンとの共重合体 (但し、Xは CF_3 であり、nは1であり、mは2であり、ZはFであり、Wは SO_2 Fである。) からなるフッ素系イオン交換樹脂前駆体 (EW: 950、MI: 20) をTダイ法を用いて成膜し、厚さ $110\mu\text{m}$ の前駆体膜とした。当該前駆体膜を簡易式 10
小型延伸機を用いて延伸温度 25°C で 2×2 倍に同時二軸延伸し配向膜とした。延伸後、簡易式小型延伸機に拘束したままの状態では当該配向膜を 95°C に加温した加水分解浴 ($\text{DMSO}:\text{KOH}:\text{水}=5:30:65$) に1時間浸漬し、金属塩型のイオン交換基を有するフッ素系イオン交換膜を得た。これをよく水洗した後、 65°C に加温した2Nの塩酸浴に15分間浸漬し、酸型のイオン交換基を有するフッ素系イオン交換膜を得た。これをよく水洗した後、膜を乾燥した。当該乾燥膜を拘束から外して、厚さ $25.6\mu\text{m}$ の乾燥膜を得た。この膜にフッ素系イオン交換樹脂をアルコールと水の混合溶液に溶解したものに電極物質となる白金担持カーボンを分散させたペースト状の電極触媒をスクリーン印刷機を用いて 25°C でまず膜の片面に塗布、 60°C で乾燥して電極触媒層を形成し、次いでもう一方の面に電極触媒層を形成した。得られたMEAについて上記 (1) ~ (7) の特性 20
試験を行った。その測定結果を表1に示す。

【0027】

【比較例1】 (延伸熱プレスMEA)

実施例1と同様のフッ素系イオン交換樹脂前駆体 (EW: 950、MI: 20) をTダイ法を用いて成膜、延伸し、厚さ $31.7\mu\text{m}$ のフッ素系イオン交換膜を得た。ペースト状の電極触媒をPTFEシートに一定量塗布して乾燥させ、次に当該PTFEシートの塗布面を向かい合わせにしてその間にイオン交換膜を挟み込み、 160°C 熱プレスにより接合することで、電極触媒層を形成した。得られたMEAの上記測定結果を表1に示す。

【比較例2】 (未延伸MEA)

実施例1と同様のフッ素系イオン交換樹脂前駆体 (EW: 950、MI: 20) をTダイ 30
法を用いて成膜し、未配向の状態では加水分解を行うことによって厚さ $26\mu\text{m}$ のフッ素系イオン交換膜を得た。実施例1と同様の方法で電極触媒層を形成し、得られたMEAの上記測定結果を表1に示す。なお、表中の「-」は測定せずの意味である。

【0028】

【表1】

表1

	実施例1	比較例1	比較例2
EW(g/eq)	950	950	950
MI(g/10min)	20	20	20
原反膜厚(μm)	110	110	—
延伸温度($^{\circ}\text{C}$)	25	25	—
実延伸倍率	2.1 \times 2.1	1.9 \times 1.9	1.0 \times 1.0
膜厚	25.6	31.7	26.0
MEA面配向度	0.0023	0.0004	0.0001
面配向度	0.003	0.0028	0.0001
膜換算突刺強度(gf/25 μm)	550	500	280
MEA換算突刺強度(gf/25 μm)	540	270	270

10

20

【0029】

【発明の効果】

本発明では、分子鎖を引き延ばし、フィルム面配向度 (ΔP) を0.0005以上に配向させたフッ素系イオン交換膜表面に配向度を維持した状態で電極触媒層を形成することにより、高耐久性、高性能のMEAを提供することが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 卓也

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06 CX05 EE19 HH00 HH03 HH08

THIS PAGE BLANK (USPTO)